

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-118511

⑬ Int.Cl.⁴H 01 G 9/24
9/02

識別記号

庁内整理番号

8222-5E
D-7924-5E

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサの製造方法

⑯ 特 願 昭60-257809

⑰ 出 願 昭60(1985)11月19日

⑱ 発 明 者 小 林 正 雄 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑲ 発 明 者 友 澤 秀 喜 東京都大田区多摩川2-24-25 昭和電工株式会社総合技術研究所内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

2. 特許請求の範囲

電導性高分子化合物を固体導電体とする固体電解コンデンサを製造するにあたり、該電導性高分子化合物を部分的に金属の露出した多孔質誘電体の金属面を起点として電解重合を実施することにより、多孔質誘電体膜表面に析出・成長させた後、陽極酸化によって露出金属表面上に誘電体膜を形成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電導性高分子化合物を固体導電体として用いた、性能の良好な固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来の固体電解コンデンサ、例えばアルミニウ

ム電解コンデンサは、エッチング処理した比表面積の大きい多孔質アルミニウム箔の上に誘電体である酸化アルミニウム膜を設け、陰極箔との間の電解紙に液状の電解液を含浸させた構造からなっているが、電解液が液状であるために液漏れ等の問題を引き起こし好ましいものではなく、従って、この電導膜を固体導電体で代替する試みがなされている。それらの固体電解コンデンサは、陽極酸化被膜を有するアルミニウム、タンタルなど被膜形成金属に固体導電体を付着した構造を有したものであり、この種の固体コンデンサの固体導電体には主に硝酸マンガンの熱分解により形成される二酸化マンガンの用いられている。しかし、この固体電解コンデンサは、熱分解の際に要する高熱と発生する NO_x ガスの酸化作用などによって、誘電体であるアルミニウム、タンタルなどの金属酸化被膜の損傷があり、そのため耐電圧は低下し、漏れ電流が大きくなり、誘電特性を劣化させるなど極めて大きな欠点がある。

これらの欠点を補うため、高熱を付加せずに固

体導電体層を形成する方法として、高電導性の有機半導体材料を固体導電体とする方法が試みられている。その例としては、特開昭52-79255号公報に記載されるように7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯塩を含む電導性有機化合物を固体導電体の主成分とする固体電解コンデンサが知られている。しかしながら、この固体電解コンデンサは、TCNQ錯塩が陽極酸化被膜との付着性に劣り、電導度も $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ と不十分であるため、コンデンサの容量値は小さく、誘電損失も大きく、また熱的経時的な安定性も劣り信頼性が低い。また、TCNQ錯塩はコストが高いため、固体電解コンデンサ全体の製造コストが高つくという問題があった。

近年、電導度が高く、誘電体被膜との付着性がよく、また安価な電導性高分子化合物を固体導電体に用いた固体電解コンデンサを提供する試みがなされている。この試みにおいては、誘電体として用いる多孔質金属酸化物の被膜上に電導性高分子化合物を付着させる際に、多孔質金属酸化物の

細孔内に電導性高分子化合物を巧みに導入して安定化させることが、最も重要な課題となっている。一般に、電導性高分子化合物は不溶、不融であり賦形性、加工性が著しく劣っている。このため殆どの電導性高分子化合物は、溶融成形や、キャスト法による成形などができないため、固体導電体としてのすぐれた性能を有しながら、多孔質金属酸化物の細孔内に導入することができず、従って固体電解コンデンサには用いることができない場合が多かった。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決し、多孔質誘電体の細孔内に固体導電体としての性能のすぐれている電導性高分子化合物を容易に導入することができ、さらに誘電体被膜との付着性が良好で、しかも製造コストが低い電導性高分子化合物を固体導電体とする固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明に従えば、電導性高分子化合物を固体導

- 3 -

電体とする固体電解コンデンサを製造するにあたり、該電導性高分子化合物を部分的に金属の露出した多孔質誘電体の金属面を起点として電解重合を実施することにより、多孔質誘電体層表面に析出・成長させた後、陽極酸化によって露出金属表面上に誘電体層を形成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法が提供される。

本発明方法において、部分的に金属の露出した多孔質誘電体の金属面を起点として電解重合により多孔質誘電体層表面に析出・成長させる固体導電体として用いられる電導性高分子化合物とは、 π 電子共役系を有する高分子化合物のことであり、電気伝導度が 10^{-3} S/cm 以上の値を有するものが望ましい。このような電導性高分子化合物の代表例としては、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポチオフェン、ポリシアノアセチレン、ポリイソチアナフテン、ポリジアセチレン、ポリアニリン、ポリフタロシアニン及びこれらのポリマーを構成するモノマーの誘電体の重合体等をあげることができる。これらの電導性高

- 5 -

- 4 -

分子化合物のうち、好ましい電導性高分子化合物としては、ポリチオフェン、ポリ(1, 3-イソチアナフテン)、ポリピロールをあげることができ、さらに好ましくはポリチオフェンをあげることができる。

上記の電導性高分子化合物の中には、中性の状態で 10^{-3} S/cm 以上の電気伝導度を有するものもあれば、電気供与性あるいは電子吸引性のドーバントをドーピングすることによって 10^{-3} S/cm 以上の電気伝導度を有するものもあり、いずれも固体導電体として用いることができる。

後者の場合、ドーピングは化学的ドーピング、電気化学的ドーピングのいずれの方法を採用してもよい。化学的にドーピングするドーバントとしては、従来から知られている種々の電子受容性化合物及び電子供与性化合物、例えば、(I) 沃素、臭素及び沃化臭素の如きハロゲン、(II) 五弗化砒素、五弗化アンチモン、四弗化珪素、五塩化燐、五弗化燐、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム及び弗化アルミニウムの如き金属ハロゲ

- 6 -

ン化物、(Ⅲ)硫酸、硝酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸及びクロロ硫酸の如きプロトン酸、(Ⅳ)三酸化硫黄、二酸化窒素、ジフルオロスルホニルパーオキシドの如き酸化剤、(Ⅴ) AgClO_4 、(Ⅵ)テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニール、2,3-ジクロル-5,6-ジシアノパラベンゾキノン、2,3-ジブロム-5,6-ジシアノパラベンゾキノン、(Ⅶ) Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の如きアルカリ金属等を用いることができる。一方、電気化学的にドーピングするドーパントとしては、(Ⅰ) PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbCl_6^- の如きⅤa族の元素のハロゲン化物アニオン、 BF_4^- の如きⅢa族の元素のハロゲン化物アニオン、 I^- (I_3^-)、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如き過塩素酸アニオン等の陰イオン・ドーパント及び(Ⅱ) Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ の如きアルカリ金属イオン、一般式 $\text{R}_{4-x}\text{M}^+\text{H}_x$ または

- 7 -

性高分子化合物を与える重合用モノマーの種類によって異なるので一概には決められないが、一般には多孔質誘電体全表面積に対して、0.001~10%、好ましくは0.01~5%の範囲内が好ましい。

本発明における電解重合法とは、例えば前記電導性高分子化合物を与える重合用モノマーを含む電解液を電解して、モノマーの酸化重合を行なう方法のことであり、各種重合用モノマーに対し公知の適切な重合条件を選ぶことによって行なうことができる。これまでに知られている電解重合法では、陽極として、例えば金、白金など電気化学的に安定な材質が使用されているが、本発明においては、前述のように部分的に金属の露出した多孔質誘電体を使用される。この金属面を起点として重合反応は速やかに進行し、電導性高分子化合物が誘電体表面を覆うように成長していく。

電解重合の重合温度には特に限定はないが、一般には-60℃から80℃、好ましくは-20℃から30℃の間の温度で実施する。

重合時間は、電導性高分子化合物の析出・成長

R_3M_1^+ (式中、Rは C_1 から C_{10} のアルキル基、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニル等のアリール基、MはN、P、As、 M_1 はO又はS、xは0又は1を表す。)で示されるテトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、テトラアルキルアルソニウムイオン、トリアルキルオキソニウム、トリアルキルスルホニウムイオン等の陽イオン・ドーパント等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

本発明において使用する多孔質誘電体の種類には特に限定はないが、例えばアルミニウム、タンタル、ニオブ等の金属の酸化物を好適に使用することができる。多孔質誘電体に金属面を部分的に露出させる方法には特に限定はなく、例えば多孔質誘電体を切断するときに生じる金属面を使用するとか、一面に斑点状に金属面を露出させて使用することができる。

多孔質誘電体の金属露出部分の表面積は、電導

- 8 -

程度を観察判断することにより適宜選定されるが、一般には数分~数時間程度である。

重合圧力には特に限定はないが、一般には重合開始前に減圧操作により、多孔質誘電体層細孔内を電解液で満たした後、常圧に戻し重合操作を実施する。

重合後、部分的に金属が露出している多孔質誘電体の金属表面を修復するための陽極酸化(後化成)としては、非水系、水系、或いは固相系などにより行なわれるが、電導性高分子化合物の種類により、適当な系を選択することができる。

[発明の効果]

本発明の方法によって製造される固体電解コンデンサは、従来の無機酸化物半導体や有機半導体を用いた固体電解コンデンサに比較して、容量、誘電損失、経時安定性において著しくすぐれた性能を有している。

また、本発明の方法によって製造される固体電解コンデンサは、従来公知の固体電解コンデンサに比較して、以下のような利点を有している。

- 9 -

- 10 -

- ① 高温に加熱することなく、多孔質誘電体層上に電導性高分子化合物を形成できるので、陽極の酸化被膜の損傷がない。そのため、定格電圧を従来の数倍に上げることができ、同容量、同定格電圧のコンデンサを得るのに、従来のものに比較して形状を小型化できる。
- ② 電導性高分子化合物と誘電体被膜との付着性が良好であるため、漏れ電流が小さい。
- ③ 高耐圧のコンデンサを作製することができる。
- ④ 電導性高分子化合物の電導度が 10^{-3} S/cm 以上で十分に高いため、グラファイト等の導電層を設ける必要がなく、そのための工程が簡略化することができる。
- ⑤ 周波数特性が良い。
- ⑥ 製造コストが低い。

[実施例]

以下、実施例及び比較例をあげて本発明を更に詳細に説明する。

なお、各例の固体電解コンデンサの特性値は表

- 11 -

エンフィルムを析出させた。このポリチオフェンフィルムの電導度は 20 S/cm であった。次にこのポリチオフェンフィルムで覆われたアルミニウム箔を陽極とし、白金板を陰極として、ホウ酸アンモニウムのエチレングリコール溶液中で後化成を 9 V 、 10 分間実施した。この後化成分物を陽極とし、陰極にアルミニウム箔を用いてゴムで封止して固体電解コンデンサを作製した。

実施例 2

実施例 1 と同じ陽極を用い、炭素板を陰極として使用して、 0.1 mol/l の 1, 3-イソチアナフテンと 0.05 mol/l のテトラフェニルフォニウムクロライドとを含むアセトニトリル溶液にアルゴンガス雰囲気中、常温、常圧で $2 \sim 3 \text{ V}$ 、 1 mA/cm^2 の電流を 2 時間流し、イソチアナフテンを電気化学的に重合して、陽極板上にポリイソチアナフテンフィルムを析出させた。このポリ(1, 3-イソチアナフテン)フィルムの電導度は 10 S/cm であった。実施例 1 と同様に後化成した後、陰極にアルミニウム箔を用いてゴムで

- 13 -

に示した。

実施例 1

厚さ $100 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (純度 99.99%) を陽極とし、直流及び交流の交互使用により、箔の表面を電気化学的にエッチングして平均細孔径 $2 \mu\text{m}$ で、比表面積が $12 \text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質アルミニウム箔とした。次いで、このエッチング処理したアルミニウム箔を硝酸アンモニウムの液中に浸漬し、液中で電気化学的にアルミニウム箔の上に誘電体の薄層を形成した。

このようにして作製したアルミニウム箔の外周部分を裁断することにより、部分的にアルミニウム金属表面を露出させた。アルミニウム金属の露出部分は、多孔質誘電体の全表面積の 0.1% であった。これを陽極として使用し、白金板を陰極として使用し、 0.1 mol/l のチオフェンと 0.05 mol/l の LiBF_4 とを含むベンゾニトリル溶液にアルゴンガス雰囲気中、常温、常圧で $4 \sim 5 \text{ V}$ 、 2 mA/cm^2 の電流を 2 時間流し、チオフェンを電気化学的に重合して前記陽極板上にポリチオフ

- 12 -

封止して固体電解コンデンサを作製した。

実施例 3

実施例 1 と同じ陽極を用い、白金板を陰極として使用して、 0.1 mol/l のピロールと 0.05 mol/l の p-トルエンスルホン酸のトリ-n-ブチルアンモニウム塩とを含むアセトニトリル溶液にアルゴンガス雰囲気中、常温、常圧で $3 \sim 4 \text{ V}$ 、 1 mA/cm^2 の電流を 2 時間流し、ピロールを電気化学的に重合して陽極板上にポリピロールフィルムを析出させた。このポリピロールフィルムの電導度は 50 S/cm であった。実施例 1 と同様に後化成した後、陰極にアルミニウム箔を用い、ゴム封止して固体電解コンデンサを作製した。

比較例

実施例 1 と同じ誘電体層を有するアルミニウム箔を使用し、従来の二酸化マンガンを固体導電体とし、陰極をアルミニウム箔とした固体電解コンデンサを作製した。

- 14 -

表

	容量 (μ F)	$\tan \delta$ (%)	漏れ電流 (μ A・50V値)	逆耐電圧 (V)
実施例1	2.3	0.1	0.50	100以上
実施例2	2.0	0.3	0.32	100以上
実施例3	1.9	0.2	0.63	100以上
比較例	2.0	3.3	92	60

特許出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 菊地 精一